

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-261536

(P2001-261536A)

(43) 公開日 平成13年9月26日 (2001.9.26)

| (51) Int.Cl. <sup>7</sup> | 識別記号 | F-I          | テマコード <sup>*</sup> (参考) |
|---------------------------|------|--------------|-------------------------|
| A 6 1 K 7/13              |      | A 6 1 K 7/13 | 4 C 0 8 3               |
| D 0 6 P 3/04              |      | D 0 6 P 3/04 | A 4 H 0 5 7             |
|                           |      |              | Z                       |

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2000-76667 (P2000-76667)

(22) 出願日 平成12年3月17日 (2000.3.17)

(71) 出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72) 発明者 松永 賢一

東京都墨田区文花2-1-3 花王株式会

社研究所内

(72) 発明者 宮部 創

東京都墨田区文花2-1-3 花王株式会

社研究所内

(74) 代理人 100068700

弁理士 有賀 三幸 (外4名)

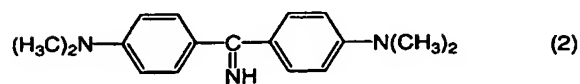
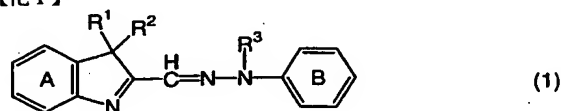
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 毛髪用染色剤組成物

(57) 【要約】

【解決手段】 直接染料(1)又は(2)を含有する毛髪用染色剤組成物。

【化1】



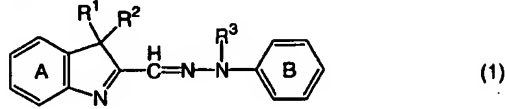
[R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は、同一又は異なって、炭素数1～3のアルキル基を示し、ベンゼン環A及びBは、非解離性置換基を有してもよい。]

【効果】 毛髪の染色力が極めて高く、経日による色落ちが少なく、かつ保存した場合でも剤の色調変化が少ない。

## 【特許請求の範囲】

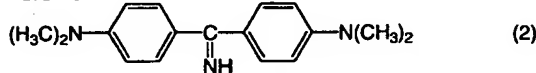
【請求項1】 直接染料として次の一般式(1)

【化1】



〔式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は、同一又は異なって、炭素数1～3のアルキル基を示し、ベンゼン環A及びBは、非解離性置換基を有してもよい。〕又は式(2)

【化2】



で表されるアザメチン化合物を含有する毛髪用染色剤組成物。

【請求項2】 更に酸化剤を含有する請求項1記載の毛髪用染色剤組成物。

【請求項3】 更に酸化染料を含有する請求項1又は2記載の毛髪用染色剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、染色力が極めて高く、毛髪に対し緑がかった黄色から赤みがかった黄色の鮮明で深い色合いを付与することができ、経日による色落ちも少なく、かつ保存した場合でも剤の色調変化が少ない毛髪用染色剤組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】染毛剤は、使用される染料やメラニンの脱色作用の有無などにより分類されるが、代表的な例としては、アルカリ剤、酸化染料、及びニトロ染料等の直接染料を含有する第一剤と、酸化剤を含有する第二剤からなる2剤式の永久染毛剤、並びに、有機酸又はアルカリ剤と、酸性染料、塩基性染料、ニトロ染料等の直接染料を含有する1剤式の半永久染毛剤が知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記の永久染毛剤は、酸化染料の色調があまり鮮やかでなく、一般に直接染料として用いられる鮮やかなニトロ染料は、染毛直後は鮮やかではあるものの、経日での色落ちが著しく、すぐに色がくすんでしまうことが欠点であった(特開平6-271435号公報)。

【0004】また、最近直接染料として、カチオン基が共役系に含まれる構造のいわゆるカチオン染料を含有する染毛剤に関する報告があるが(特表平8-507545号公報、特表平8-501322号公報、特表平10-502946号公報、特開平10-194942号公報等)、これらは、染毛時に酸化剤として一般的に使用される過酸化水素と混合すると分解してしまい、所期の染毛効果が得られなかったり、アゾ基(-N=N-)を基本とする共役系にカチオン基が含ま

れる場合、永久染毛剤の必須成分であるアルカリ剤及び還元剤に対して不安定であるという欠点を有していることがわかった。

【0005】従って本発明は、毛髪の染色力が高く、経日による色落ちが少なく、かつ保存安定性に優れ、保存による剤の色調変化が少ない毛髪用染色剤組成物を提供することを目的とする。

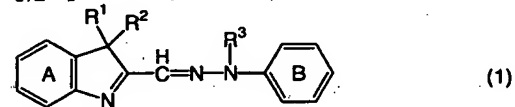
【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者は、酸性改質合成繊維の環式転写捺染用の分散染料として(特開昭53-8619号公報)、又はC.I. Basic Yellow 2として知られている下記化合物を毛髪用染色剤に適用すれば、染毛時に染料が分解することなく、毛髪に対し緑がかった黄色から赤みがかった黄色の鮮明で深い色合いを付与することができ、優れた耐光性、耐洗浄性、耐汗性、耐摩擦性、耐熱性を示し、かつ組成物中で安定に存在し、製造直後と保存後の色調変化が少ないことを見出したものである。

【0007】すなわち本発明は、直接染料として次の一般式(1)

【0008】

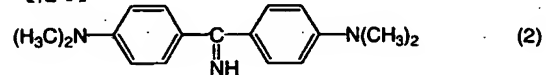
【化3】



【0009】〔式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は、同一又は異なって、炭素数1～3のアルキル基を示し、ベンゼン環A及びBは、非解離性置換基を有してもよい。〕又は式(2)

【0010】

【化4】



【0011】で表されるアザメチン化合物を含有する毛髪用染色剤組成物を提供するものである。

【0012】

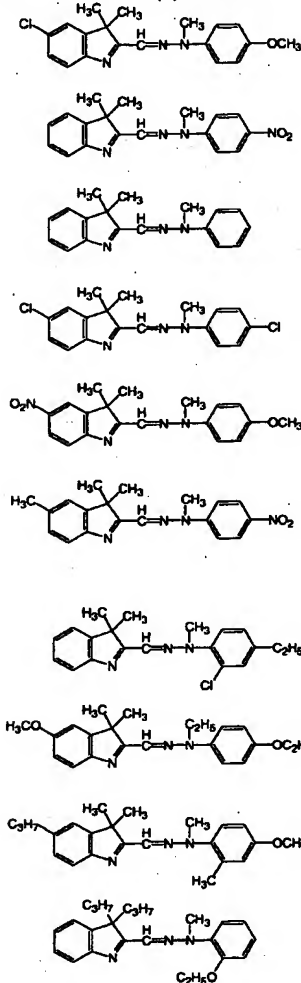
【発明の実施の形態】化合物(1)は、特開昭53-8619号公報において、酸性改質繊維の乾式転写捺染用の分散染料として知られているものであり、化合物(2)は、C.I. Basic Yellow 2として知られているものである。本発明では、これら化合物(1)又は(2)を毛髪用染色剤の直接染料として用いることにより、毛髪に対し緑がかった黄色から赤みがかった黄色の鮮明で深い色合いを付与することができる。

【0013】一般式(1)において、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>で表される炭素数1～3のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基等が挙げられる。

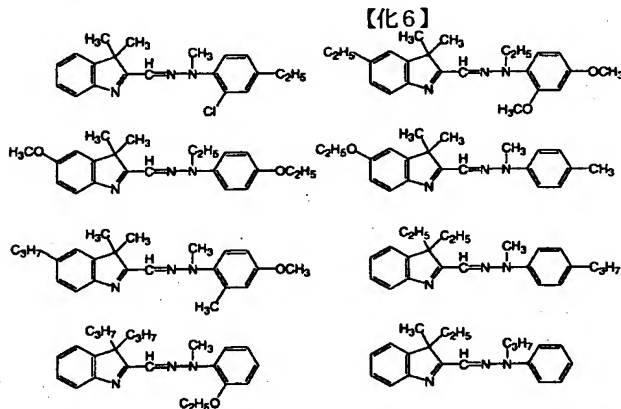
【0014】一般式(1)において、ベンゼン環A及びB

が有していてもよい非解離性置換基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、メトキシ基、エトキシ基、塩素原子、ニトロ基等が挙げられる。

【0015】本発明で用いられる直接染料(1)の具体例



【0017】



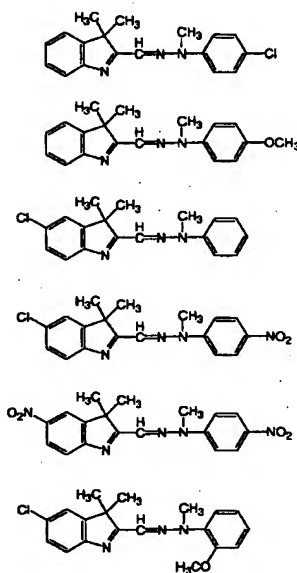
【0018】直接染料(1)及び(2)は、1種以上を使用することができ、またその他の直接染料を併せて使用することもできる。特に、赤色系及び青色系の染料との組み合わせにより、毛髪を深みのある光沢に優れた濃茶色又は黒色に染色することができる。

【0019】直接染料(1)及び(2)以外の直接染料としては、例えばベーシックブルー7 (C.I.42595)、ベーシックブルー26 (C.I.44045)、ベーシックブルー99 (C.I.56059)、ベーシックバイオレット10 (C.I.45170)、ベーシックバイオレット14 (C.I.42515)、ベーシックブラウン16 (C.I.12250)、ベーシックブラウン17 (C.I.12251)、ベーシックレッド2 (C.I.50240)、ベーシックレッド22 (C.I.11055)、ベーシックレッド76 (C.I.12245)、ベーシックレッド118 (C.I.12251:1)、ベーシックイエロー57 (C.I.12719)；特公昭58-2204号公報、特開平9-118832号公報、特表平8-501322号公報、特

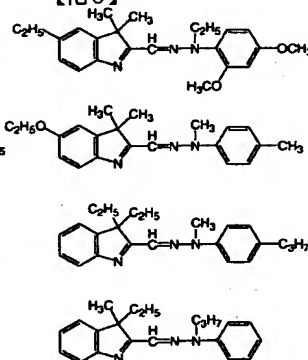
としては、例えば以下に示す化合物が挙げられる。

【0016】

【化5】



【化6】



表平8-507545号公報等に記載されている塩基性染料などが挙げられる。

【0020】直接染料(1)又は(2)の配合量は、全組成(2剤式又は3剤式の場合は各剤の混合後。以下同じ。)中に0.01~20重量%が好ましく、更に0.05~10重量%、特に0.1~5重量%が好ましい。また他の直接染料を併用する場合には、直接染料(1)又は(2)と合計したときの配合量が0.05~10重量%、特に0.1~5重量%が好ましい。

【0021】本発明の毛髪用染色剤組成物のpHは、6~11とするのが好ましく、特に8~11とするのが好ましい。pHを調整するためのアルカリ剤としては、通常用いられるもの、例えばアンモニア、有機アミン又はその塩が挙げられる。アルカリ剤の配合量は、全組成中に0.01~20重量%が好ましく、更に0.1~10重量%、特に0.5~5重量%が好ましい。

【0022】本発明の毛髪用染色剤組成物には酸化剤を配合することもでき、この場合、毛髪の脱色を同時に行うことができるため、より鮮やかな染毛が可能となる。酸化剤としては通常用いられるもの、例えば過酸化水素、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム等の過硫酸塩、過ホウ酸ナトリウム等の過ホウ酸塩、過炭酸ナトリウム等の過炭酸塩、臭素酸ナトリウム、臭素酸カリウム等の臭素酸塩等が挙げられるが、特に過酸化水素が好ましい。酸化剤の配合量は、全組成中に0.5~10重量%、特に1~8重量%が好ましい。

【0023】また本発明の毛髪用染色剤組成物には、更に酸化染料を配合することもでき、この場合、酸化染料だけでは得難い極めて鮮明な強い染色が可能となる。この場合の酸化剤としては、上記のものが用いられ、特に過酸化水素が好ましい。またこれらに代えてラッカーゼ等の酸化酵素を用いることもできる。酸化染料としては、通常酸化型染毛剤に用いられる公知の顔色物質及びカップリング物質を用いることができる。

【0024】顔色物質としては、例えばp-フェニレンジアミン、p-トルイレンジアミン、N-メチル-p-フェニレンジアミン、クロル-p-フェニレンジアミン、2-(2'-ヒドロキシエチルアミノ)-5-アミノトルエン、N,N-ビス-(2-ヒドロキシエチル)-p-フェニレンジアミン、2-ヒドロキシエチル-p-フェニレンジアミン、2,6-ジメチル-p-フェニレンジアミン、メトキシ-p-フェニレンジアミン、2,6-ジクロル-p-フェニレンジアミン、2-クロル-6-メチル-p-フェニレンジアミン、6-メトキシ-3-メチル-p-フェニレンジアミン、2,5-ジアミノアニソール、N-(2-ヒドロキシプロピル)-p-フェニレンジアミン、N-2-メトキシエチル-p-フェニレンジアミン等の1種又は数種のNH<sub>2</sub>-基、NHR-基又はNHR<sub>2</sub>-基(Rは炭素数1~4のアルキル基又はヒドロキシアルキル基)を有するp-フェニレンジアミン類；2,5-ジアミノピリジン誘導体、4,5-ジアミノピラゾール誘導体；p-アミノフェノール、2-メチル-4-アミノフェノール、N-メチル-p-アミノフェノール、3-メチル-4-アミノフェノール、2,6-ジメチル-4-アミノフェノール、3,5-ジメチル-4-アミノフェノール、2,3-ジメチル-4-アミノフェノール、2,5-ジメチル-4-アミノフェノール等のp-アミノフェノール類、o-アミノフェノール類、o-フェニレンジアミン類、4,4'-ジアミノフェニルアミン、ヒドロキシプロピルビス(N-ヒドロキシエチル-p-フェニレンジアミン)等、及びその塩が挙げられる。

【0025】また、カップリング物質としては、例えば1-ナフトール、1,5-ジヒドロキシナフタレン、1,7-ジヒドロキシナフタレン、2,7-ジヒドロキシナフタレン、5-アミノ-2-メチルフェノール、5-(2'-ヒドロキシエチルアミノ)-2-メチルフェノール、2,4-ジアミノアニソール、m-トルイレンジアミン、レゾルシン、m-フェニレンジアミン、m-アミノフェノール、4-クロロレゾルシン、

2-メチルレゾルシン、2,4-ジアミノフェノキシエタノール、2,6-ジアミノピリジン、2-アミノ-3-ヒドロキシピリジン、4-ヒドロキシインドール、6-ヒドロキシインドール、2,4-ジアミノ-6-ヒドロキシピリミジン、2,4,6-トリアミノピリミジン、2-アミノ-4,6-ジヒドロキシピリミジン、4-アミノ-2,6-ジヒドロキシピリミジン、4,6-ジアミノ-2-ヒドロキシピリミジン、1,3-ビス(2,4-ジアミノフェノキシ)プロパン等、及びその塩が挙げられる。

【0026】これらの顔色物質及びカップリング物質は、それぞれ1種以上を使用することができ、その配合量は特に限定されないが、全組成中に0.01~20重量%、特に0.5~10重量%が好ましい。

【0027】本発明の毛髪用染色剤組成物には、更にインドール類、インドリン類に代表される自動酸化型染料、ニトロ染料、分散染料等の公知の直接染料を加えることもできる。

【0028】本発明の毛髪用染色剤組成物に、ポリオール類又はポリオールアルキルエーテル類、カチオン性又は両性ポリマー類、シリコン類を加えると均一な染毛が得られるとともに、毛髪の化粧効果を改善することができ好ましい。

【0029】本発明の毛髪用染色剤組成物には、上記成分のほかに通常化粧品原料として用いられる他の成分を本発明の効果を損なわない範囲で加えることができる。このような任意成分としては、炭化水素類、動植物油脂、高級脂肪酸類、有機溶剤、浸透促進剤、カチオン性界面活性剤、天然又は合成の高分子、高級アルコール類、エーテル類、両性界面活性剤、非イオン性界面活性剤、蛋白誘導体、アミノ酸類、防腐剤、キレート剤、安定化剤、酸化防止剤、植物性抽出物、生薬抽出物、ビタミン類、色素、香料、紫外線吸収剤が挙げられる。

【0030】本発明の毛髪用染色剤組成物は、通常の方法に従って製造することができ、1剤式、アルカリ剤を含有する組成物と酸化剤を含有する組成物からなる2剤式、あるいはこれに過硫酸塩等の粉末状の酸化剤を加えた3剤式の形態とすることができる。2剤式又は3剤式の場合、直接染料(1)又は(2)は、上記組成物のどちらか一方、あるいは両方に配合することができる。本発明の毛髪用染色剤組成物は、1剤式の場合は直接毛髪に塗布することにより使用され、2剤式又は3剤式の場合は染毛時にこれらを混合し毛髪に塗布することにより使用される。

【0031】またその形態は特に限定されず、例えば、粉末状、透明液状、乳液状、クリーム状、ゲル状、ペースト状、エアゾール、エアゾールフォーム状等とすることができる。粘度は、毛髪に適用する段階で、2000~10000mPa・sが好ましい。

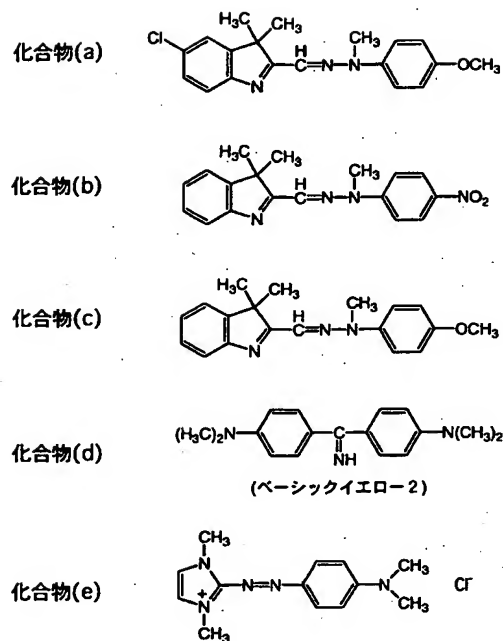
【0032】

【実施例】以下の実施例において使用した化合物は以下

のとおりである。

【0033】

【化7】



【0034】実施例1～5

常法に従い、表1に示す染毛剤を調製した。

【0035】

【表1】

|  | 実施例       |     |      |     |      |
|--|-----------|-----|------|-----|------|
|  | 1         | 2   | 3    | 4   | 5    |
| 染料【化合物(a)】                             | 0.2       |     | 0.15 | 0.1 |      |
| 染料【化合物(d)】                             |           | 0.5 |      | 0.1 | 0.2  |
| 染料【化合物(e)】                             |           |     | 0.15 | 0.1 | 0.05 |
| 染料【ベーシックブルー-26】                        |           |     | 0.1  | 0.1 |      |
| エタノール                                  |           | 5   |      | 5   | 5    |
| プロピレングリコール                             |           |     | 5    |     | 5    |
| ジエチレングリコールモノエチルエーテル                    |           | 10  |      |     |      |
| グアーガム                                  | 1         |     |      |     |      |
| ヒドロキシプロピルグアーガム                         |           | 1   | 1    | 1   | 1    |
| ガフクアット734 (アイエスピージャパン社製)               | 1         |     | 1    |     |      |
| カチナールLC100 (東邦化学工業社製)                  |           | 1   |      |     | 1    |
| ポリエーテル変性シリコンKF8005<br>(信越化学工業社製)       |           |     |      |     | 0.4  |
| アモジメチコーンSM8702C<br>(東レ・ダウコーニング・シリコン社製) |           |     |      | 1.5 |      |
| モノエタノールアミン                             | 0.1       |     |      |     |      |
| リン酸                                    | pH9に調整する量 |     |      |     |      |
| 香料                                     | 適量        |     |      |     |      |
| 水                                      | バランス      |     |      |     |      |
| 合計 (g)                                 | 100       |     |      |     |      |

【0036】実施例6～9

常法に従い、表2に示す染毛剤を調製した。

【0037】

【表2】

|         |                                       | 実施例         |     |      |      |
|---------|---------------------------------------|-------------|-----|------|------|
|         |                                       | 6           | 7   | 8    | 9    |
| 第1<br>剤 | 染料 [(化合物(b))]                         | 0.2         |     | 0.15 | 0.2  |
|         | 染料 [(化合物(d))]                         |             | 0.1 | 0.15 |      |
|         | 染料 [(化合物(e))]                         |             | 0.1 |      | 0.05 |
|         | 染料 [ベシックブルー99]                        |             | 0.3 |      |      |
|         | 28重量%アンモニア水                           | 5           |     |      |      |
|         | モノエタノールアミン                            | 2           |     |      |      |
|         | プロピレングリコール                            | 8           |     |      |      |
|         | ポリオキシエチレン(20)イソステアリルエーテル              | 24          |     |      |      |
|         | ポリオキシエチレン(2)イソステアリルエーテル               | 20          |     |      |      |
|         | マーコート280<br>(カルゴン社製、35重量%水溶液)         | 8           |     |      |      |
|         | ポリマーJR400 (ユニオン・カーバイド社製)              |             | 0.5 |      | 0.5  |
|         | アモジメチコンSM8702C<br>(東レ・ダウコーニング・シリコン社製) |             |     | 2    |      |
|         | ポリエーテル変性シリコンKF6005<br>(信越化学工業社製)      |             |     |      | 0.3  |
|         | エデト酸四ナトリウム                            | 0.1         |     |      |      |
|         | 香料                                    | 適量          |     |      |      |
|         | 塩化アンモニウム                              | pH10に調整する量  |     |      |      |
|         | 水                                     | バランス        |     |      |      |
| 第2<br>剤 | 35重量%過酸化水素水                           | 17.1        |     |      |      |
|         | メチルバラベン                               | 0.1         |     |      |      |
|         | リン酸                                   | pH3.5に調整する量 |     |      |      |
|         | 水                                     | バランス        |     |      |      |

【0038】実施例10~12

常法に従い、表3に示す染毛剤を調製した。

【0039】

【表3】

|         |                                       | 実施例         |      |     |
|---------|---------------------------------------|-------------|------|-----|
|         |                                       | 10          | 11   | 12  |
| 第1<br>剤 | トルエン-2,5-ジアミン                         | 1.9         | 1    |     |
|         | パラアミノフェノール                            |             |      | 1   |
|         | レゾルシン                                 | 2           |      |     |
|         | パラアミノオルトクレゾール                         |             |      | 1.1 |
|         | 2,4-ジアミノフェノキシエタノール                    |             | 1.37 |     |
|         | 染料【化合物(b)】                            | 0.05        |      |     |
|         | 染料【化合物(d)】                            |             | 0.15 |     |
|         | 染料【化合物(c)】                            |             |      | 0.1 |
|         | 28重量%アンモニア水                           | 5           |      |     |
|         | モノエタノールアミン                            | 2           |      |     |
|         | プロピレングリコール                            | 8           |      |     |
|         | ポリオキシエチレン(20)イソステアリルエーテル              | 24          |      |     |
|         | ポリオキシエチレン(2)イソステアリルエーテル               | 20          |      |     |
|         | マーコート280<br>(カルゴン社製、35重量%水溶液)         | 8           |      |     |
|         | ポリマーJR400 (ユニオン・カーバイド社製)              |             | 0.5  |     |
|         | アモジメチコンSM8702C<br>(東レ・ダウコーニング・シリコン社製) |             |      | 2   |
|         | 亜硫酸ナトリウム                              | 0.05        |      |     |
|         | アスコルビン酸                               | 0.5         |      |     |
|         | エデト酸四ナトリウム                            | 0.1         |      |     |
|         | 香料                                    | 適量          |      |     |
|         | 塩化アンモニウム                              | pH10に調整する量  |      |     |
|         | 水                                     | バランス        |      |     |
| 第2<br>剤 | 35重量%過酸化水素水                           | 17.1        |      |     |
|         | メチルパラベン                               | 0.1         |      |     |
|         | リン酸                                   | pH3.5に調整する量 |      |     |
|         | 水                                     | バランス        |      |     |

30

## 【0040】実施例13

常法に従い、以下の染毛剤を調製した。

| (第1剤)                | (重量%) |
|----------------------|-------|
| パラアミノフェノール           | 1     |
| パラアミノオルトクレゾール        | 1.1   |
| 化合物(d)               | 0.1   |
| 28重量%アンモニア水          | 5     |
| モノエタノールアミン           | 2     |
| セタノール                | 8.5   |
| ポリオキシエチレン(40)セチルエーテル | 3     |

## (第2剤)

|             |
|-------------|
| 35重量%過酸化水素水 |
| メチルパラベン     |
| リン酸         |
| 水           |

|                     |            |
|---------------------|------------|
| ポリオキシエチレン(2)セチルエーテル | 3.5        |
| 塩化ステアリルトリメチルアンモニウム  | 2          |
| 流動パラフィン             | 0.5        |
| 亜硫酸ナトリウム            | 0.05       |
| アスコルビン酸             | 0.5        |
| エデト酸四ナトリウム          | 0.1        |
| 香料                  | 適量         |
| 塩化アンモニウム            | pH10に調整する量 |
| 水                   | バランス       |

## 【0041】

## (重量%)

|             |
|-------------|
| 17.1        |
| 0.1         |
| pH3.5に調整する量 |
| バランス        |

## 【0042】

【発明の効果】本発明の毛髪用染色剤組成物は、毛髪の色力が高くて高く、優れた耐光性、耐洗浄性、耐汗

性、耐摩擦性、耐熱性を示し、かつ保存した場合でも剤の色調変化が少ない。

フロントページの続き

(72)発明者 大橋 幸浩  
東京都墨田区文花2-1-3 花王株式会  
社研究所内

F ターム(参考) 4C083 AB012 AB082 AB332 AB352  
AB412 AC072 AC102 AC122  
AC182 AC472 AC482 AC532  
AC542 AC552 AC692 AC851  
AC852 AD042 AD132 AD152  
AD162 AD352 AD642 BB21  
BB24 BB53 CC36 EE03 EE06  
EE07 EE26  
4H057 AA01 BA04 BA08 CA07 CB34  
CB45 CB46 CB49 CB52 CB59  
CB61 CC02 DA01 DA21